

Manufacture of polymers in bead form from water-soluble, ethylenically unsaturated monomers

Patent number: FR2360612
Publication date: 1978-03-03
Inventor:
Applicant: BASF AG (DE)
Classification:
- international: C08F20/54; C08F2/32; C08F8/46
- european: C08F2/32
Application number: FR19770022905 19770726
Priority number(s): DE19762634486 19760731

Also published as:

US4189559 (A1)
NL7708241 (A)
JP53017681 (A)
GB1583269 (A)
DE2634486 (A1)

Report a data error here

Abstract not available for FR2360612

Abstract of corresponding document: **US4189559**

Production of polymers in bead form by forming a water-in-oil suspension of an aqueous solution containing at least one water-soluble ethylenically unsaturated monomer in an inert hydrophobic liquid organic dispersion medium and polymerizing the suspended monomer in the presence of a polymerization initiator and a protective colloid obtained by reacting an oily or resinous polymer of an olefin and/or diolefin, said polymer containing hydrogen atoms in the allyl position, with 2 to 30% by weight, based on the oil and/or resin, of maleic anhydride.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

2 360 612(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 77 22905(54) Procédé de préparation de polymères en perles à partir de monomères éthyléniques
hydrosolubles.(51) Classification internationale (Int. Cl.²). C 08 F 20/54, 2/32, 8/46.

(22) Date de dépôt 26 juillet 1977, à 15 h 19 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne le
31 juillet 1976, n. P 26 34 486.5 au nom de la demanderesse.*(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 9 du 3-3-1978.(71) Déposant : Société dite : BASF AKTIENGESellschaft, résidant en République Fédérale
d'Allemagne.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Office Blétry.

La présente invention se rapporte à un procédé de préparation de polymères en perles à partir de monomères hydrosolubles à insaturation éthylénique par la technique de polymérisation en suspension inversée, dans laquelle on met en suspension une solution aqueuse des monomères dans un liquide hydrophobe inerte et on convertit les monomères en polymères à l'état de perles en présence d'un inducteur de polymérisation et d'un colloïde protecteur.

Cette technique de préparation de polymères en perles à partir de monomères hydrosolubles à insaturation éthylénique a été décrite dans le brevet allemand n° 1.081.228. Pour la mise en oeuvre pratique du procédé, le choix d'un colloïde protecteur approprié a une importance déterminante. Les colloïdes protecteurs stabilisent les émulsions eau-dans-l'huile et ont un effet sur la dimension des perles de polymère. Parmi les colloïdes protecteurs utilisés on citera par exemple des esters de sorbitanne comme le monostéarate et le monooléate de sorbitanne, des amides d'acides gras éthoxylés, des esters d'acides gras et de la glycérine, du sesqui-oléate de sorbitanne ou du monooléate de sorbitanne accompagnés de phosphate dicalcique ou d'apatite hydroxylée ou de silicates. Un autre groupe de colloïdes protecteurs connus consiste en polymères séquencés ou greffés contenant au moins une partie polymère hydrophile et une partie polymère hydrophobe dans la molécule. La technique de polymérisation en suspension inversée permet de préparer des polymères à poids moléculaire particulièrement élevé, et offre en outre la possibilité d'éliminer sans difficultés l'eau contenue dans le mélange de polymérisation par distillation azéotropique à condition de choisir correctement la phase auxiliaire.

Au cours de la polymérisation, la phase aqueuse de la dispersion eau-dans-l'huile passe par un état dans lequel elle colle fortement. Même lorsque la polymérisation est terminée, le polymère humide en suspension colle encore. Il peut alors arriver qu'au cours de la polymérisation ou même d'une déshydratation azéotropique faisant suite à la polymérisation, les particules de polymère collent entre elles ou sur les parois des récipients. Dans les cas extrêmes, ce phénomène peut même s'accroître au point que tout le polymère s'agglomère sous forme d'une masse cohérente qui adhère à l'agitateur et aux parois. Les colloïdes protecteurs connus ont l'inconvénient de ne pas empêcher l'accumulation des dépôts sur

les parois des appareils de polymérisation et des agitateurs.

La demanderesse a alors recherché des colloïdes protecteurs convenant pour la technique de polymérisation en suspension inversée décrite ci-dessus et qui permettent d'éviter dans la plus
5 grande mesure possible les inconvénients des colloïdes protecteurs connus.

D'autres buts et avantages de l'invention apparaitront à la lecture de la description ci-après.

Ces buts et avantages ont été atteints conformément à l'in-
10 vention en utilisant comme colloïdes protecteurs des produits obtenus par réaction d'huiles et/ou de résines contenant des atomes d'hydrogène allyliques avec 2 à 30 % de leur poids d'anhydride maléique.

Les liquides hydrophobes inertes qui peuvent constituer la
15 phase auxiliaire de la suspension eau-dans-l'huile peuvent consister en principe en tous les liquides non miscibles à l'eau et qui n'interviennent pas dans la polymérisation ; on utilise de préférence des hydrocarbures aliphatiques, cycloaliphatiques et aromatiques, individuellement ou en mélange.

Conformément à l'invention, on peut polymériser tous les monomères hydrosolubles en polymères en perles par la technique de polymérisation en suspension inversée. Cette technique présente un intérêt particulier dans la polymérisation d'amides d'acides à insaturation éthylénique en C3-C4, comme l'acrylamide et le méthacrylamide, et dans la préparation de copolymères de ces amides et
25 d'autres monomères à insaturation éthylénique solubles dans l'eau, par exemple l'acide acrylique ou méthacrylique, leurs sels de lithium, de sodium, de potassium et d'ammonium et d'autres acides carboxyliques à insaturation éthylénique ou leurs sels, copolymérisables avec les amides ; on citera également des acrylamides substitués comme le N-méthylolacrylamide et le N-méthylolméthacrylamide, des esters basiques d'acides carboxyliques en C3-C4 comme l'acrylate de diéthylaminoéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle et les carboxamides correspondants comme le diéthylaminoéthylacrylamide et le diméthylaminoéthylméthacrylamide.
30

On peut aussi polymériser plusieurs des monomères en question et également, en proportions mineures, des monomères peu solubles dans l'eau mais qui copolymérisent bien avec les monomères mentionnés ci-dessus, et par exemple l'acrylonitrile et l'acrylate de

méthyle.

Les monomères peu solubles dans l'eau sont utilisés en quantités allant jusqu'à 20 % du poids des monomères totaux. La polymérisation est effectuée de la manière suivante : on met une solution aqueuse d'au moins un monomère en suspension dans un liquide hydrophobe inerte de manière à former une suspension eau-dans-l'huile. Il est indispensable d'utiliser un colloïde protecteur. Conformément à l'invention, on utilise comme colloïdes protecteurs, des produits obtenus par réaction d'huiles ou de résines contenant des atomes d'hydrogène allyliques avec 2 à 30 % de leur poids d'anhydride maléique. Ces produits de réaction sont connus en soi. On les obtient par chauffage des huiles et/ou des résines avec l'anhydride maléique à des températures supérieures à 150° C dans une réaction appelée "énique" ("En-Reaktion", H.M.R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 597 (1969), C.P.A. Lappelmeyer et collaborateurs ; Kunststoffe 40, 81 (1950), les enseignements de ces publications étant considérés comme intégrés à la présente demande). En général, la réaction est effectuée à une température de 180 à 240° C. Habituellement, il n'est pas nécessaire d'utiliser un solvant mais dans des cas particuliers cela peut apporter des avantages. Ainsi par exemple, on a souvent utilisé des solvants aromatiques. En principe, naturellement, on peut utiliser tous les solvants inertes. Lorsque, après la réaction, il subsiste un excès d'anhydride maléique non converti, on peut l'éliminer par distillation sous vide (brevet des Etats-Unis n° 3.518.213). Pour être efficace comme colloïdes protecteurs, les produits obtenus doivent être solubles dans le liquide hydrophobe inerte. Durant la réaction énique, les huiles et/ou résines subissent toutefois souvent, en présence d'oxygène, des réactions secondaires de réticulation qui conduisent à l'insolubilité (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, volume 14/2, 771 (1963). En général, par conséquent, la réaction sera effectuée en atmosphère de gaz inerte. On connaît également des additifs qui empêchent ces réactions secondaires.

Parmi les huiles et résines, on citera surtout des copolymères d'oléfines et de dioléfines en C4-C6. Les dioléfines qui conviennent sont par exemple le butadiène, le cyclopentadiène, le cyclohexadiène, l'isoprène, le pipérylène, le méthylcyclopentadiène.

Les huiles et résines ont un poids moléculaire d'environ 750

à 50.000 et de préférence de 1.000 à 30.000. Ces huiles et résines peuvent, le cas échéant, être modifiées par d'autres monomères à insaturation éthylénique, par exemple le styrène, le méthylstyrène, l'indène, des esters acryliques ou méthacryliques. Le seul point
5 important réside en ce que l'huile ou résine obtenue doit porter des atomes d'hydrogène allyliques de manière à pouvoir réagir avec l'anhydride maléique dans une réaction énique.

La concentration des monomères dans la solution aqueuse peut varier dans des limites étendues et se situe en général entre 15
10 et 80 %. La limite supérieure est surtout fixée par la solubilité des monomères alors que la limite inférieure est fonction de considérations économiques.

Les colloïdes protecteurs sont utilisés en quantité de 0,01 à 2 % du poids de la phase huileuse de la suspension eau-dans-
15 l'huile. Dans cette suspension, la proportion du liquide hydrophobe inerte est de 40 à 90 % en poids.

On polymérise les monomères à l'aide des inducteurs radicalaires usuels tels que les peroxydes, hydroperoxydes et composés azoïques, aux proportions habituelles.

20 On obtient des polymères en perles qu'on peut séparer à l'état de produits secs par distillation azéotropique de l'eau. On appelle également "polymères en perles" selon l'invention des polymères dont les grains de 0,2 à 5 mm consistent en plusieurs particules plus petites, agglomérées en perles. L'avantage du procédé
25 selon l'invention réside principalement en ce qu'on ne constate pas de dépôts sur les appareils et accessoires de polymérisation, ou en ce que ces dépôts sont extrêmement faibles. Un autre avantage réside en ce que les colloïdes protecteurs selon l'invention permettent d'agir sur la répartition des dimensions de particules
30 du polymère mieux que les colloïdes protecteurs connus antérieurement.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée ; dans ces exemples, les indications de parties et de pourcentages s'entendent en poids sauf mention contraire.
35

Par ailleurs, les poids moléculaires moyens (moyenne en nombre) des huiles et résines ont été déterminés par osmométrie de pression de vapeur dans le benzène à des concentrations différentes, en extrapolant à la valeur 0. On a utilisé les colloïdes

5

2360612

protecteurs ci-après :

5 Colloïde protecteur A : c'est un produit de réaction de 10 parties de l'anhydride maléique et 90 parties d'une huile de polybutadiène du commerce de poids moléculaire 1500, contenant 75 % de doubles liaisons cis-1,4-, 24 % de doubles liaisons trans-1,4- et 1 % de doubles liaisons vinyliques (huile de polybutadiène I).
10 La réaction a été effectuée à 180 - 200°C.

15 Colloïde protecteur B : c'est le produit de réaction de 7,5 parties d'anhydride maléique sur 92,5 parties d'une huile de polybutadiène du commerce (la même que ci-dessus), température de réaction 180 à 200°C.

20 Colloïde protecteur C : c'est le produit de réaction de 5 parties d'anhydride maléique sur 95 parties d'un polybutadiène du commerce de poids moléculaire 3.000 à 80 % de doubles liaisons cis-1,4-, 19 % de doubles liaisons trans-1,4- et 1% de doubles liaisons vinyliques, préparé à une température de 180 à 200°C.
25

30 Colloïde protecteur D : c'est le produit de réaction de 10 parties d'anhydride maléique sur 90 parties d'une huile de polybutadiène du commerce de poids moléculaire 1500 contenant environ 40 à 45 % de doubles liaisons trans-1,4-, 30 à 40 % de doubles liaisons cis-1,4- et 20 à 25 % de doubles liaisons vinyliques (huile de polybutadiène II). La réaction a été effectuée à 180 - 200° C.
35

Colloïde protecteur E : c'est le produit de réaction de 20 parties d'anhydride maléique sur 80 parties de l'huile de polybutadiène II, préparé à 180 - 200°C.

6

2360612

- Colloïde protecteur F : c'est le produit de réaction de 7,5 parties d'anhydride maléique sur 32,5 parties de l'huile de polybutadiène II, préparé à 180 - 200° C.
- 5 Colloïde protecteur G : c'est le produit de réaction de 7,9 parties d'anhydride maléique sur 92,1 parties d'une résine elle-même obtenue par polymérisation cationique en présence de trifluorure de bore servant de catalyseur, à une température de 40°C, d'un distillat de craquage du solvant naphta, bouillant de 35 à 160° C et contenant des doubles liaisons en proportions correspondant à 114 g de brome pour 100 g de distillat. Avant la réaction avec l'anhydride maléique, qui a été effectuée à 180 - 200°C, les fractions non polymérisables du distillat ont été éliminées. La résine a un poids moléculaire de 1250.
- 10
- 15
- 20

Exemple 1

Dans un récipient de 5 litres en acier inoxydable équipé d'un dispositif de chauffage, d'un agitateur à turbine, d'un thermomètre, d'un condenseur à reflux et d'une cascade de 2 ampoules à brome, on place 1,5 g du colloïde protecteur A, 1,6 litres de cyclohexane et 30 g d'eau. Après purge soignée à l'azote, on chauffe le mélange et on fait le vide jusqu'à ce que le contenu bouille au reflux à 50° C.

25

On dissout par ailleurs 184g d'acrylamide, 80 g d'acide acrylique et 280 mg d'hexamétaphosphate de sodium dans 436 g d'eau et on règle à pH 7 par 80 g de lessive de soude à 50 %. A la solution, on ajoute 25 ml d'ammoniaque à 10 % et 8,8 ml d'une solution aqueuse à 1 % de peroxodisulfate de potassium et on introduit le mélange dans l'ampoule à brome supérieure. De là, il passe dans la deuxième ampoule à brome à partir de laquelle on l'introduit en continu dans le récipient à la vitesse à laquelle il arrive dans la deuxième ampoule à brome. Un courant d'azote barbotant en permanence dans la solution contenue dans

30

35

7

2360612

la deuxième ampoule à brome élimine l'oxygène dissous. La durée d'addition est d'une heure ; l'agitateur tourne à la vitesse de 225 minutes⁻¹. On polymérise pendant 1 h dans les conditions indiquées, on ajoute 16 ml d'une solution aqueuse à 1 % de sulfate d'hydroxylammonium et on élimine l'eau par distillation azéotro-
5 pique à pression atmosphérique. On vidange la suspension séchée et on rince le récipient avec du cyclohexane. Il subsiste ensuite moins de 2 g de produit dans le récipient. On essore la suspension et on sèche le produit sous vide. Il consiste en particules sphé-
10 riques de 0,1 à 3 mm.

Exemple 2

On répète l'opération de l'exemple 1 mais en utilisant 1,5 g du colloïde protecteur A. On obtient un polymère en particules sphériques de 0,1 à 2 mm. Les dépôts sur les parois du récipient
15 ne représentent que 0,8 g.

Exemple 3

On répète l'opération de l'exemple 1 mais on remplace le colloïde protecteur A par 2,0 g du colloïde protecteur B. Les dépôts dans le récipient de polymérisation représentent environ
20 1,5 g de produit.

Exemple 4

On répète l'opération de l'exemple 1 mais on utilise 0,9 g du colloïde protecteur D. Il n'y a pas de dépôt dans le récipient. Le polymère consiste en perles de 1 à 5 mm de diamètre.

On répète l'opération avec 2,5 g du colloïde protecteur B.
25 Après la polymérisation, il subsiste 2,7 g de dépôt dans le récipient. Le polymère consiste en perles sphériques de 0,1 à 2 mm.

Exemple 5

On répète l'opération de l'exemple 1 mais on remplace le colloïde protecteur A par 0,6 g du colloïde protecteur E. Il y a
30 2,0 g de dépôt dans le récipient de polymérisation. Les perles ont une dimension de 0,1 à 2 mm.

Exemple 6

On travaille avec le même appareil que dans l'exemple 1. On y place 2 litres de cyclohexane, 3 g du colloïde protecteur G et
35 10 g d'eau. On prépare séparément une solution de 298 g d'acrylamide, 72 g d'acide acrylique et 420 mmg d'hexamétophosphate de sodium dans 806 ml d'eau. On règle cette solution à pH 7 par 80 g de lessive de soude à 50 %. Après addition de 4 ml d'ammoniaque à

10 % et 12 ml d'une solution à 1 % de peroxodisulfate de potassium, on fait couler ce mélange d'une ampoule à brome parcourue en permanence par un courant d'azote énergétique, dans l'appareil bouillant sous agitation (225 tours/minute) à pression atmosphérique, en 10 minutes. Après 1 h de polymérisation, on ajoute 7 ml d'une solution à 1 % d'hydrate d'hydrazine et on élimine l'eau par distillation azéotropique. Il n'y a pas de dépôt dans le récipient. On obtient un polymère en perles de 0,1 à 2 mm de diamètre.

On répète l'opération de l'exemple 6 mais on utilise au total 9 ml d'ammoniaque et on polymérise à une température de 60°C sous vide. La pression absolue est réglée de manière que le mélange bouille à cette température. On ne trouve pas de dépôt dans le récipient. La dimension de particule est de 0,1 à 1 mm.

Exemple 7

On dissout 238,5 g d'acrylamide, 57,5 g d'acide acrylique et 350 mg d'hexamétaphosphate de sodium dans 640 g d'eau et on règle à pH 7 à l'aide de 64 g de lessive de soude à 50 %. On ajoute 9 ml d'ammoniaque à 10 % et 10 ml de solution à 1 % de peroxodisulfate de potassium et on polymérise à pression atmosphérique comme décrit dans l'exemple 1. Le produit qui se trouve à l'origine dans l'appareil consiste en 2,0 g du colloïde protecteur D, 1,6 litres de cyclohexane et 30 ml d'eau. Avant séchage azéotropique, on ajoute 10 ml d'une solution à 1 % de sulfate d'hydroxylammonium. On obtient un polymère en sphères de 0,1 à 2 mm de diamètre. Les dépôts sur les parois de l'appareil représentent 1 g de produit.

Exemple 8

On opère dans le même appareil que dans l'exemple 1 ; on y place 1,6 litres de cyclohexane, 4 g du colloïde protecteur D et 30 ml d'eau. On polymérise à pression atmosphérique comme décrit dans l'exemple 1 en ajoutant une solution de 300 g d'acrylamide, 12 g de bicarbonate de sodium, 210 mg d'hexamétaphosphate de sodium et 100 mg de thiourée dans 574 g d'eau additionnée de 15 ml d'une solution aqueuse à 1 % de peroxydisulfate de potassium. Lorsque la polymérisation est terminée, on ajoute 15 ml d'une solution à 1 % de sulfate d'hydroxylammonium et on élimine l'eau par distillation azéotropique. On obtient un polymère en grains de 0,4 à 4 mm. Les dépôts dans le récipient représentent 3,2 g.

Exemple 9

On travaille dans un appareil identique à celui de l'exemple

1; on y place 5 g du colloïde protecteur F, 1,6 litres de n-hexane et 30 ml d'eau. On chauffe ensuite le mélange à l'ébullition à pression atmosphérique. On ajoute une solution de 184 g d'acrylamide, 80 g d'acide acrylique et 200 mg d'hexamétaphosphate de sodium dans 436 g d'eau réglée à pH 5 par 80 g de lessive de soude à 50 % et additionnée de 20 ml d'ammoniaque à 10 % et 8,8 ml d'une solution aqueuse à 1 % de peroxodisulfate de potassium. On termine comme dans l'exemple 1, sauf pour la pression observée à la polymérisation qui est la pression atmosphérique. On obtient un polymère en grains de 0,5 à 4 mm. Il n'y a pas dépôt dans le récipient de polymérisation.

Exemple 10

On répète l'opération de l'exemple 1 mais on utilise comme colloïde protecteur le colloïde protecteur C en quantité de 1,5 g. Les dépôts dans le récipient représentent 2 g. Le polymère consiste en perles de 0,2 à 3 mm.

Exemple comparatif 1

On répète l'opération de l'exemple 2 mais on remplace le colloïde protecteur A par du monostéarate de sorbitanne. On obtient des perles de 0,2 à 3 mm mais les dépôts sur les parois de l'appareil représentent 34 g.

Exemple comparatif 2

On répète l'opération de l'exemple 2 mais on remplace le colloïde protecteur A par une éthylcellulose soluble dans l'huile. Le polymère en perles a une dimension de particule de 0,2 à 3 mm mais les dépôts sur les parois représentent 22 g.

Exemple comparatif 3

On utilise comme colloïde protecteur le produit préparé comme décrit dans l'exemple A du brevet allemand n° 2.099.218. On opère comme dans l'exemple 1 mais on remplace le colloïde protecteur A par 8,0 g de la suspension à 40 % du colloïde protecteur connu et on polymérise à une vitesse de rotation 300 tours/minute pour l'agitateur. La dimension de particule va de 0,2 à 4 mm. On trouve 22 g de produit déposé sur les parois du récipient.

10

2360612

REVENDECATIONS

1. Procédé de préparation de polymères en perles à partir de monomères hydrosolubles à insaturation éthylénique par la technique de polymérisation en suspension inversée, dans laquelle on met en suspension une solution aqueuse des monomères dans un liquide hydrophobe inerte et on polymérise en perles en présence d'un inducteur de polymérisation et d'un colloïde protecteur, le procédé se caractérisant en ce que l'on utilise comme colloïde protecteur un produit obtenu par réaction d'huiles et/ou de résines portant des atomes d'hydrogène allyliques avec 2 à 30 % de leur poids d'anhydride maléique.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise en tant qu'huiles ou résines des copolymères d'oléfines et de dioléfines en C₄-C₆.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les huiles et résines ont un poids moléculaire de 750 à 50.000.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on utilise le colloïde protecteur en quantités de 0,01 à 2 % du poids du liquide hydrophobe inerte.